مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۴، ۱۴۰۲. (۳۰-۱۷)

انجمن آهن و فولاد ایران

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



بررسی قابلیت پوشش‌دهی SiC توسط فرآیندهای APS و HVOF از طریق روکش‌کاری نیکل-فسفر بر پودر اولیه*

پژمان زمانی مقدم[۱]   ضیاء والفی[۲]   مسعود میرجانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81846.1107

چکیده در این تحقیق، از پودر کاربید سیلیسیم (SiC) با اندازه ذرات ۳۰ تا ۴۵ میکرومتر و مورفولوژی نامنظم، جهت پوشش‌دهی در حمام الکترولس نیکل استفاده شد. تاثیر پارامترهای خشن‌سازی سطح ذرات در محلول اسیدی و زمان فرآیند الکترولس بر یکنواختی و ضخامت پوشش Ni-P روی ذرات SiC مورد بررسی قرار گرفت. پودر کامپوزیتی SiC(Ni)-70vol.%Co توسط فرآیندهای پاشش سوخت‌اکسیژن سرعت بالا (HVOF) و پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) روی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد ساده کربنی پوشش‌دهی شد. پودر کامپوزیتی از مخلوط مکانیکی پودر کبالت با پودر کاربید سیلیسیم روکش‌شده SiC(Ni) به‌دست آمد. ریزساختار سطح مقطع و مورفولوژی ذرات پودر و پوشش‌های متناظر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان دادند که آماده‌سازی سطحی پودر SiC توسط خشن‌سازی ذرات با محلول HF/NaF و زمان الکترولس ۵ دقیقه منجر به تشکیل روکش پیوسته و یکنواخت Ni-P با ضخامت ۱ الی ۳ میکرومتر روی ذرات SiC شد. روکش الکترولس نیکل طی پاشش حرارتی توسط HVOF به خوبی از ذرات SiC در برابر تجزیه و اکسیداسیون محافظت کرد و به عنوان یک حامل منجر به قرارگیری و توزیع SiC در پوشش کامپوزیتی SiC(Ni)-Co گردید. در فرآیند APS به دلیل دمای بسیار بالای جت پلاسما و تجزیه حرارتی، ذرات SiC در ریزساختار پوشش مشارکت بسیار کمی داشتند. میکرو سختی دو پوشش نامبرده به ترتیب ۴۰ ± ۵۷۰ و ۳۰ ± ۴۶۰ $HV_{0.3}$ اندازه‌گیری شد که این تفاوت ناشی از تاثیر توزیع چشمگیر SiC در پوشش HVOF بود.

واژه‌های کلیدی کاربید سیلسیم، Ni-P، پاشش حرارتی، HVOF، APS.

Investigating the Ability of Coating the SiC by APS and HVOF Processes through the Nickel-Phosphorus Cladding on the Primary Powder

Pejman Zamani Moghadam   Zia Valefi   Masoud Mirjani

Abstract *In this research, silicon carbide (SiC) powder with a particle size of 30 to 45 micrometers and an irregular morphology was used for coating in an electroless nickel bath. The effect of particle surface roughening parameters in an acidic solution and electroless process time on uniformity and thickness of Ni-P coating on the SiC particles was investigated. SiC(Ni)-70vol.%Co blended powder was coated on simple carbon steel substrates by high-velocity oxy-fuel (HVOF) and atmospheric plasma spraying (APS) processes. The composite powder was obtained from the mechanical blending of cobalt powder with coated silicon carbide SiC(Ni) powder. The microstructure and morphology of powder particles and corresponding coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the surface preparation of SiC powder by roughening the particles with HF/NaF solution and electroless time of 5 minutes led to the formation of a continuous and uniform Ni-P coating with a thickness of 1-3 micrometers on the SiC particles. Electroless nickel coating during thermal spraying by HVOF protected SiC particles against decomposition and oxidation and as a carrier led to the placement and distribution of SiC in SiC(Ni)-Co composite coating. In the APS process, due to the very high temperature of the plasma jet and thermal decomposition, SiC particles was insignificantly contributed to the coating microstructure. The micro-hardness of two mentioned coatings was measured as 570±40 and 460±30 $HV_{0.3}$, respectively, and this difference was due to the effect of the significant distribution of SiC in the HVOF coating.*

Key Words Silicon carbide, Ni-P, Thermal spray, HVOF, APS.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۲ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

Email: pejmanzamani33@yahoo.com

(۲) دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

(۳) محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران.

مقدمه

امروزه، پوشش‌های بر پایه‌ی کاربید کروم، کاربید تنگستن و کاربید سیلیسیم بیشترین استفاده را برای افزایش سختی و مقاومت به فرسایش اجزای فلزی در صنایع مختلف دارند. متداول‌ترین روش ایجاد پوشش‌های کاربید کروم و کاربید تنگستن فرآیندهای پاشش حرارتی هستند اما پوشش‌دهی کاربید سیلیسیم عمدتا توسط فرآیندهای رسوب‌دهی فاز بخار انجام می‌شود [1-4]. علی رغم ویژگی‌های تریبولوژیکی و مقاومت به سایش عالی ماده کاربید سیلیسیم در محیط‌های خورنده و خشن، هنوز مطالعات قابل توجهی در زمینه ایجاد آن توسط فرآیندهای پاشش حرارتی وجود ندارد. ماده کاربید سیلیسیم در دماهای ۲۴۰۰ تا ۲۵۰۰°C (پیش از رسیدن به دمای ذوب) به شدت اکسید و تجزیه می‌شود. این ویژگی، پوشش-دهی کاربید سیلیسیم را در طی پاشش حرارتی دشوار می‌سازد. با این وجود، با توجه به دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی عالی، ماده کاربید سیلیسیم همواره برای کاربردهای پاشش حرارتی جذاب بوده است. اثبات شده است که طی پاشش حرارتی ذرات کاربید سیلیسیم به شدت دچار کربن‌زدایی (Decarburization) ناشی از اکسیداسیون و تبخیر ناشی از تجزیه حرارتی (Thermal decomposition) قرار شده و در عمل لایه‌نشانی آن توسط فرآیند پاشش حرارتی امکان‌پذیر نیست [5-7].

یک ایده جهت پوشش‌دهی ذرات کاربید سیلیسیم توسط فرآیند پاشش حرارتی حفاظت از آن‌ها توسط یک پوشش فلزی است. اگرچه از الکترولس نیکل برای افزایش خاصیت ترشوندگی نانوذرات کاربیدی در ترکیب‌های زمینه فلزی استفاده شده است [8,9]، اما تاکنون تحقیقی در زمینه استفاده از این فرآیند جهت تولید پودر میکرونی کاربید سیلیسیم روکش شده با نیکل برای پاشش حرارتی انجام نشده است. اخیرا در سال ۲۰۲۳، روستی (Rossetti) و همکاران [10] به روکش‌کاری ذرات الماس توسط الکترولس Ni-P و سپس اعمال آن توسط فرآیند پاشش هوا اکسیژن سرعت بالا (HVAF) (High-velocity air fuel) پرداخته‌اند [10].

آبکاری الکترولس نیکل، روشی برای ایجاد پوشش نیکل بدون اعمال جریان خارجی است و الکترون مورد نیاز توسط واکنش‌های شیمیایی درون حمام تامین می‌شود. در فرآیند الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاکننده تنها در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و در نتیجه برای شروع واکنش احیاء، زیرلایه باید فعال باشد و یا سطح زیرلایه توسط کاتالیزورهای مناسب فعال شود. در حمام‌های الکترولس نیکل، عامل احیاکننده، منبع تامین الکترون برای احیاء نمک‌های فلزی بوده و می‌تواند هیپوفسفیت، فرمالدئید، بوروهیدرید یا آمینوبوران باشد [11].

از آنجا که واکنش‌های الکترولس حتما باید در حضور کاتالیزور انجام شوند بنابراین برای تشکیل پوشش، ماده پایه از نظر کاتالیتیکی باید فعال باشد. برای مواد غیرفلزی لازم است که جوانه‌های فعال کاتالیتیکی ذاتی بر روی سطح آنها و پیش از وارد کردن به داخل حمام الکترولس رسوب داده شود. به این منظور پس از حساس‌کردن پایه در محلول کلرورقلع، سطح در معرض محلول کلرورپالادیم قرار می‌گیرد تا اتم‌های پالادیم فلزی بر روی سطح، جوانه بزنند. در این مرحله، امکان آبکاری ماده پایه وجود دارد. فلز نیکل یک کاتالیست برای رسوب‌گذاری بعدی فرآیند الکترولس نیکل است [12].

پال (Pal) و همکاران [13] به ایجاد روکش نیکل بر ذرات کاربید سیلیسیم (۱ تا ۳ میکرومتر) از طریق فرآیند الکترولس به منظور افزودن آن به آلیاژ Sn–3.0Ag–0.5Cu پرداختند. با افزودن ۱ درصد از ترکیب SiC (Ni) به زمینه فلزی، مقدار میکروسختی آن تا ۲۵٪ افزایش یافت [13].

حیدرزاده و همکاران [14] به بهینه‌سازی درصد افزایش وزن طی آبکاری الکترولس نیکل روی ذرات کاربید سیلیسیم پرداختند. آنها سه پودر کاربید سیلیسیم در ابعاد متوسط ۱۰ و ۸۰ میکرومتر و همچنین مخلوط‌شان را با استفاده از استون شست‌و شو کردند. نتایج آزمایش‌های میکروسکوپی روی ترکیب حاصل نشان دادند که بهترین پوشش در شرایطی حاصل شد که دمای حمام، pH و ابعاد ذرات کاربید سیلیسیم به ترتیب ۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ و ۸۰ میکرومتر بودند [14].

تقیان و همکاران [15] جهت افزایش ترشوندگی و توزیع بهتر ذرات تقویت کننده در داخل مذاب با هدف تولید ترکیب‌های زمینه فلزی، به پوشش‌دهی نسبتا یکنواخت نیکل بر ذرات کاربید سیلیسیم پرداختند. بررسی تاثیر آماده‌سازی سطح ذرات و زمان فرآیند آبکاری الکترولس بر ایجاد یک لایه پیوسته

و یکنواخت Ni-P روی ذرات میکرونی کاربید سیلیسیم جهت ایجاد قابلیت پاشش حرارتی به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد.

فرآیند پاشش سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) (High Velocity Oxy Fuel) به طور معمول برای ایجاد پوشش‌های ترکیبی زمینه فلزی استفاده می‌شود. فرآیند HVOF، از ترکیب اکسیژن با هوای فشرده به همراه سوخت گاز یا سوخت مایع برای ایجاد دماهای ۳۲۰۰–۲۴۰۰ سانتی‌گراد استفاده می‌کند. طراحی خاص محفظه منجر به تشکیل شعله مافوق صوت شده که پودرهای تزریق شده در آن می‌توانند به سرعت‌های m/s ۷۰۰–۸۰۰ دست یابند و پس از برخورد به زیرلایه پوشش تشکیل دهند [16-18]. در برخی کاربردهای خاص، علی رغم رخداد تجزیه حرارتی شدید، از فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) (Atmospheric Plasma Spraying) برای اعمال پوشش‌های ترکیبی زمینه فلزی استفاده می‌شود [19].

هدف از این تحقیق، محافظت از ذرات کاربید سیلیسیم طی پاشش حرارتی و بهینه‌سازی پارامترهای ایجاد پوشش برپایه کاربید سیلیسیم بوسیله فرآیندهایHVOF و APS با استفاده از ذرات پودر SiC روکش شده با نیکل ((SiC(Ni)) است. پودر مورد نظر از راسب شدن لایه نیکل-فسفر با ضخامت ۱ تا ۳ میکرومتر روی ذرات پودر کاربید سیلیسیم در محلول شیمیایی طی فرآیند آبکاری الکترولس حاصل می‌شود. یک آلیاژ پایه کبالت نیز جهت افزایش قابلیت پاشش، بهبود چقرمگی شکست و استحکام هم‌چسبی پوشش به ترکیب پودر SiC(Ni) به صورت مخلوط افزوده می‌شود.

مواد و روش تحقیق

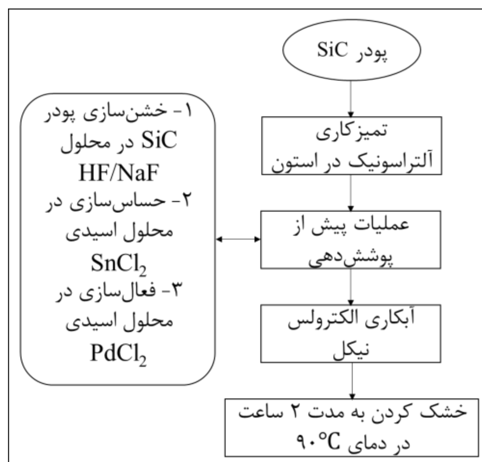
کاربید سیلیسیم (SiC) مورد استفاده دارای خلوص بالای ۹۹٪، اندازه ذرات ۱۵+۴۵m μ- و چگالی تئوری g/cm^3 ۳/۲ بود. چربی‌زدایی پودر توسط تمیزکاری آلتراسونیک (دستگاه SONIC 6MX با حجم دو لیتر) در استون به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. عملیات حساس‌سازی و فعال‌سازی پودرها به ترتیب توسط محلول کلرید قلع ($SnCl_2$) و کلرید پالادیوم ($PdCl_2$) انجام شد. پودرها پس از هرکدام از مراحل حساس‌سازی و فعال‌سازی، توسط آب مقطر شست‌وشو شدند. جهت پوشش-دهی ذرات پودر فعال شده از ترکیب حمام الکترولس نیکل مطابق با جدول (۱) استفاده شد. در این حمام، سولفات نیکل ($NiSO_4.6H_2O$) به عنوان منبع نیکل، هیپوفسفیت سدیم (NaH_2PO_2) به عنوان عامل احیاگر، هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم pH و کمپلکس کننده $C_2H_8N_2$ استفاده شدند. دما و pH طی فرآیند آبکاری الکترولس به ترتیب ^{o}C ۸۵ و ۴/۵ بودند. جهت خشن‌سازی ذرات پودر از محلول شامل $mL.L^{-1}$ HF ۱۰۰ و $g.L^{-1}$ NaF ۲ به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. تمامی مراحل روی همزن با دور rpm ۲۵۰ انجام شدند. چهار نمونه مختلف مطابق با جدول (۲) پوشش‌دهی شدند. روند آبکاری الکترولس پودرهای SiC در شکل (۱) نشان داده شده است. وزن پودرها قبل و بعد از پوشش‌دهی توسط یک ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری و میزان Ni-P رسوب‌دهی شده محاسبه شد. از مخلوط پودر SiC(Ni) بهینه (دارای روکش Ni-P پیوسته و یکنواخت) و ۷۰ درصد حجمی کبالت جهت پوشش‌دهی توسط فرآیندهای HVOF و APS استفاده شد.

جدول ۱ ترکیب حمام آبکاری الکترولس نیکل

ماده	مقدار
$NiSO_4.6H_2O$	۱۰ گرم بر لیتر
NaH_2PO_2	به نسبت ۱ به ۱ با سولفات نیکل
NaOH	۱۰ مولار
$C_2H_8N_2$	به نسبت ۱ به ۳ با سولفات نیکل

جدول ۲ نمونه‌های پوشش‌دهی توسط آبکاری الکترولس

نمونه	خشن‌سازی پودر	زمان آبکاری
نمونه ۱	ندارد	۵ دقیقه
نمونه ۲	ندارد	۱۰ دقیقه
نمونه ۳	دارد	۵ دقیقه
نمونه ۴	دارد	۱۰ دقیقه

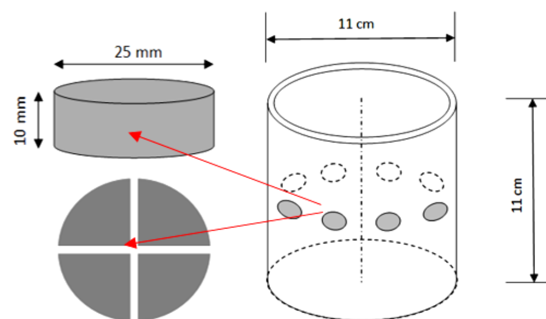


شکل ۱ روند آبکاری الکترولس نیکل روی پودر SiC.

از فرآیند HVOF مجهز به مشعل JP-5000 برای پوشش‌دهی پودرهای کامپوزیتی استفاده شد. این دستگاه از ترکیب اکسیژن (با نرخ ۹۰۰ l/min) با سوخت مایع کروزن (با نرخ ۴۰۰ ml/min) با فاصله پاشش ۳۵ cm استفاده شد. طی پوشش‌دهی زیرلایه توسط گاز نیتروژن خنک‌کاری شد. فرآیند APS مجهز به تفنگ F4 با نرخ گاز هیدروژن ۱۲ و آرگون ۶۵ SLPM (Standard Liters Per Minute) با فاصله پاشش ۱۲ cm به کار گرفته شد. تفنگ پلاسما یک وسیله خنک‌شونده با آب است که دارای یک محفظه با انتهای باز می‌باشد که در آن پلاسما تشکیل می‌شود. در این دستگاه کلیه‌ی پارامترهای پوشش‌دهی به صورت کامپیوتری قابل کنترل و اعمال می‌باشند. همچنین برای انتقال ذرات پودر از منبع تغذیه به جت پلاسما، از گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شد.

زیرلایه‌های مورد استفاده جهت پوشش‌دهی، فولاد ساده کربنی با ضخامت ۱۰ و قطر ۲۵ mm بودند. جهت نگهداری نمونه های زیرلایه تهیه شده به منظور انجام پاشش پلاسمایی، از یک فیکسچر به شکل استوانه توخالی، با قطر ۱۱ سانتیمتر که در آن ۸ نمونه زیرلایه قرار می گیرند، استفاده گردید (شکل ۲). قبل از پوشش‌دهی، عملیات ذره‌پاشی با ذرات آلومینا مش ۳۶ جهت افزایش زبری روی سطح زیرلایه‌ها انجام شد. زبری میانگین سطح زیرلایه‌ها پس از عملیات ذره‌پاشی حدود ۸ تا ۹ میکرومتر بود. مقادیر زبری توسط دستگاه زبری‌سنج سوزنی مدل Mitutoyo SJ-210 اندازه‌گیری شد. جهت تمیز کردن و چربی‌گیری، سطح زیرلایه‌ها قبل از پوشش‌دهی با استون شست‌وشو شد.

برای شناسایی فازهای پودر SiC، آنالیز پراش‌سنجی اشعه ایکس با تابش CuKα با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در زوایای (2Θ) ۱۰–۹۰° انجام شد. داده‌های حاصل از آنالیز XRD توسط نرم افزار Xpert high score plus تحلیل شد.



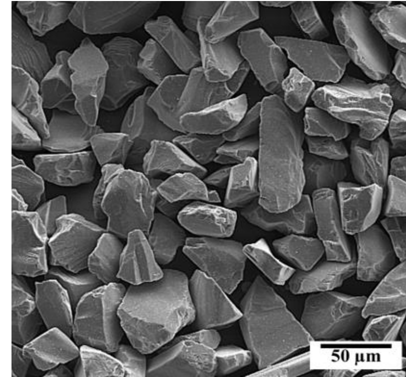
شکل ۲ شماتیک از: (الف) فیکسچر و (ب) زیرلایه مورد استفاده در پاشش حرارتی

آماده‌سازی نمونه‌های متالوگرافی مطابق با ASTM E1920 انجام شد. از مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌های متالوگرافی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل TESCAN VEGA3 تهیه گردید. همچنین به منظور تعیین ترکیب شیمیایی فازهای مختلف، آنالیز توزیع عناصر EDS نیز روی پودرها انجام شد. از تصاویر SEM جهت ضخامت‌سنجی پوشش Ni-P ایجاد شده روی ذرات SiC استفاده شد. آزمون سختی با استفاده از فرورونده ویکرز با بار ۳۰۰ گرم روی سطح مقطع پولیش شده پوشش‌ها انجام شد. تعداد ۵ آزمایش سختی با فاصله قابل توجه در مرکز پوشش‌ها انجام و میانگین اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.

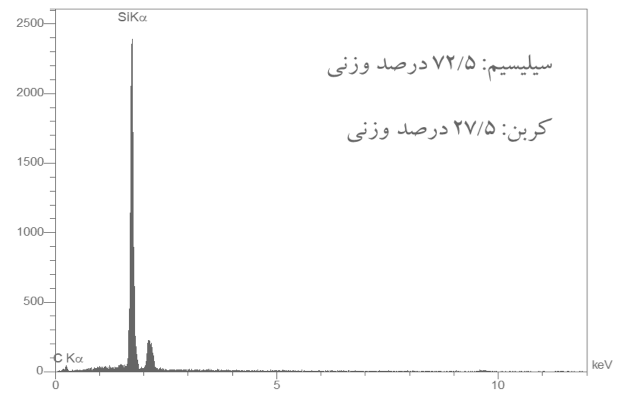
نتایج و بحث

تصویر الکترون‌های ثانویه از پودر SiC اولیه در شکل (۳) آورده شده است. مورفولوژی ذرات نامنظم و گوشه‌دار است. در شکل (۳) فقط یک فاز تیره رنگ مشاهده می‌شود که بر اساس آنالیز EDS انجام شده در شکل (۴) شامل ۷۲/۵ درصد وزنی سیلیسیم و ۲۷/۵ درصد وزنی کربن می‌باشد. فازیابی الگوی XRD ارائه شده در شکل (۵) نشان داد که تنها فاز موجود در پودر، α-SiC است.

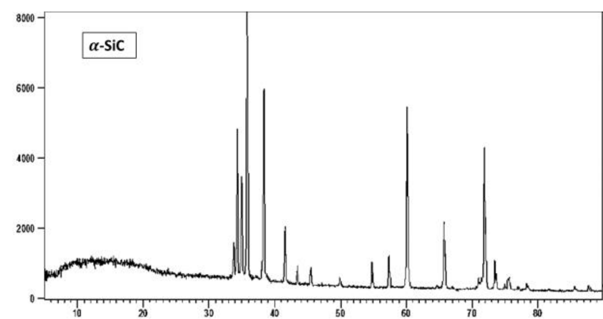
تصاویر SEM از مورفولوژی پودر نمونه‌های (۱) و (۲) (پودرهای آبکاری شده در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی اولیه) در شکل (۶) آورده شده‌اند. آنالیز EDS مطابق با طیف ارائه شده در شکل (۷) نشان داد که فازهای سفید رنگ شامل ۹۲/۹ درصد وزنی نیکل و ۷/۱ درصد وزنی فسفر می‌باشد. بنابراین، در تحقیق حاضر پوشش آبکاری الکترولس Ni-P در دسته‌بندی فسفر متوسط قرار می‌گیرد [11]. در نمونه (۱) بخش قابل توجهی از پودرهای SiC دارای پوشش نیستند. اگرچه با افزایش زمان از ۵ به ۱۰ دقیقه در نمونه (۲) مقدار نیکل بیشتری از محلول رسوب کرده است اما پوشش یکنواختی روی ذرات SiC تشکیل نشده است. شکل (۸)، تصویر سطح مقطع از نمونه (۲) نشان می‌دهد که عملیات آبکاری الکترولس منجر به رسوب‌دهی پوشش فلزی یکنواخت روی پودر SiC نشده است. در نتیجه به منظور افزایش رسوب لایه Ni-P، ذرات SiC پیش از فرآیند آبکاری الکترولس تحت عملیات خشن‌سازی قرار گرفتند.



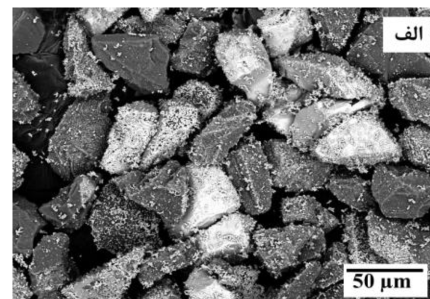
شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از پودر SiC

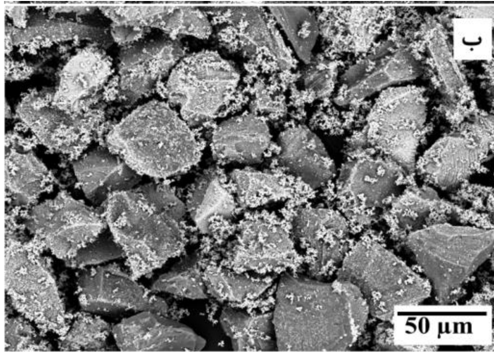


شکل ۴ آنالیز EDS پودر SiC

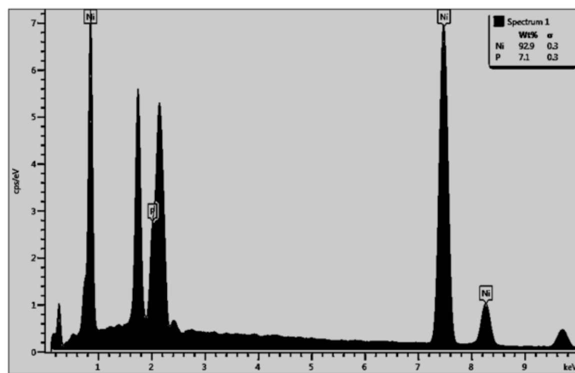


شکل ۵ الگوی XRD پودر SiC

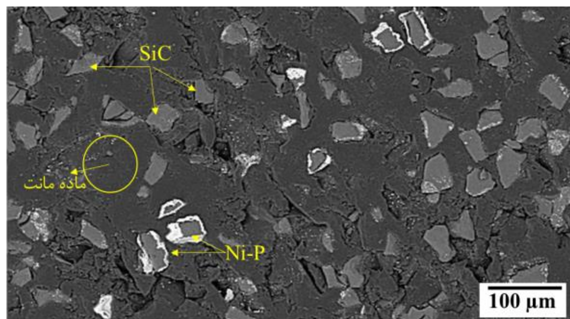




شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی مورفولوژی پودر: (الف) نمونه ۱ (پودر آبکاری شده به مدت ۵ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی)، (ب) نمونه ۲ (پودر آبکاری شده به مدت ۱۰ دقیقه بدون عملیات خشن‌سازی)

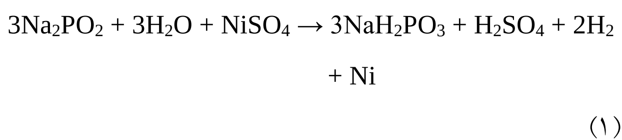


شکل ۷ آنالیز EDS از پوشش آبکاری الکترولس Ni-P.



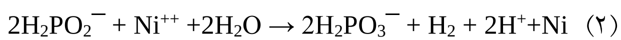
شکل ۸ تصویر میکروسکوپی سطح مقطع پولیش شده پودر نمونه ۲

واکنش کلی احیاء یون نیکل توسط هیپوفسفیت را می‌توان به صورت رابطه (۱) نوشت [11]:



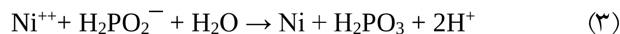
$$3Na_2PO_2 + 3H_2O + NiSO_4 \rightarrow 3NaH_2PO_3 + H_2SO_4 + 2H_2 + Ni \quad (۱)$$

واکنش فوق را میتوان بصورت رابطه (۲) نیز فرموله کرد:



$$2H_2PO_2^{-} + Ni^{++} + 2H_2O \rightarrow 2H_2PO_3^{-} + H_2 + 2H^{+} + Ni \quad (۲)$$

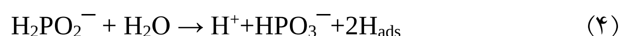
و با تغییراتی بصورت رابطه (۳) ارائه داد:



$$Ni^{++} + H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow Ni + H_2PO_3 + 2H^{+} \qquad (۳)$$

در این تحقیق، تمامی این واکنش‌ها روی سطح فعال از نظر کاتالیتیکی و با اعمال انرژی خارجی یعنی گرم کردن محلول در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. علاوه بر تشکیل نیکل فلزی، مقداری هیدروژن مولکولی نیز تولید می‌شود. جدای از این تغییرات، تشکیل یون‌های H^{+} منجر به اسیدی شدن بیشتر حمام می‌شود. ضمن اینکه یون‌های اورتوفسفیت $H_2PO_3^{-}$ نیز تشکیل می‌شوند [11].

ماهیت واکنش‌های جزئی درگیر هنگامی که یون‌های نیکل بوسیله عمل احیاء به کمک هیپوفسفیت سدیم در محلول راسب می‌شوند هنوز به طور کامل شناخته نشده است. طبق مطالعات انجام شده، واکنش‌های جزئی فرایند بصورت روابط (۴) تا (۹) ارائه شده‌اند [11]:



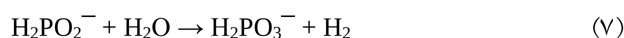
$$H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow H^{+} + HPO_3^{-} + 2H_{ads} \qquad (۴)$$



$$Ni^{++} + 2H_{ads} \rightarrow Ni + 2H_2 \qquad (۵)$$



$$2H_{ads} \rightarrow H \qquad (۶)$$



$$H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow H_2PO_3^{-} + H_2 \qquad (۷)$$



$$H_2PO_2^{-} + H_{ads} \rightarrow H_2O + OH^{-} + P \qquad (۸)$$



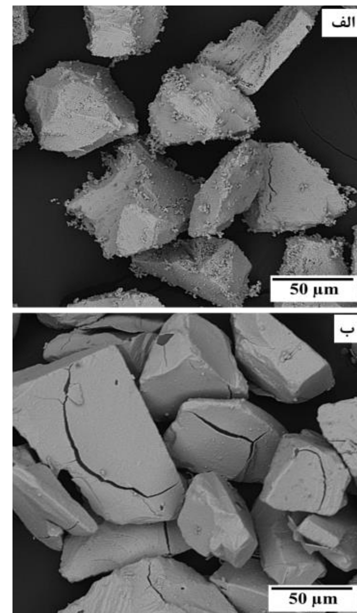
$$3H_2PO_2^{-} \rightarrow H_2PO_3^{-} + 2OH^{-} + 2P + H_2O \qquad (۹)$$

تمامی مراحل فوق در واکنش‌های احیاء به طور همزمان رخ می‌دهند. سرعت این واکنش‌ها به عوامل مختلف حمام نظیر pH، دما و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. پوشش‌های الکترولس نیکل بدست آمده از حمام‌های بر پایه هیپوفسفیت سدیم بصورت آلیاژ Ni-P هستند که بصورت متداول دارای ۳ الی ۱۳ درصد وزنی فسفر هستند. در صورتیکه pH کاهش یابد واکنش‌های رابطه (۸) و (۹) به سمت تشکیل بیشتر فسفر در پوشش میل می‌کنند در حالیکه واکنش‌های رابطه (۳) و (۵) به سمت کاهش نیکل پیشروی می‌کنند. پس کاهش pH منجر به کاهش سرعت رسوب‌دهی Ni-P می‌شود. ضمن اینکه مقدار فسفر موجود در پوشش نیز افزایش می‌یابد. بنابراین برای تولید هر نمونه از محلول تازه استفاده گردید.

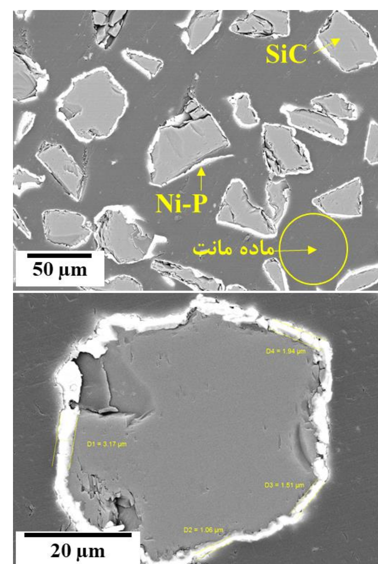
از طرف دیگر واکنش‌های الکترولس فوق باید در حضور کاتالیزور انجام شوند؛ بنابراین برای تشکیل پوشش، لازم است پودر کاربید سیلیسیم از نظر کاتالیتیکی فعال باشد. در نتیجه می‌بایست جوانه‌های فعال کاتالیتیکی روی سطح ذرات پیش از وارد کردن به داخل حمام الکترولس رسوب داده شود. به این منظور پس از حساس‌کردن ذرات پودر در محلول کلرورقلع، در معرض محلول کلروریالادیم قرار می‌گیرد تا جوانه‌زنی اتم‌های پالادیم فلزی روی سطح ذرات، تشکیل شود. پس از مرحله فعال‌سازی، امکان آبکاری الکترولس Ni-P ذرات SiC وجود دارد. هدف خشن‌سازی، افزایش سطح کاتالیتیک ذرات بود.

تصاویر SEM از مورفولوژی پودر نمونه‌های (۳) و (۴) (پودرهای آبکاری شده در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه با عملیات خشن‌سازی اولیه) در شکل (۹) آورده شده‌اند. همانطور که از شکل (۹- الف) مشاهده می‌شود، یک پوشش Ni-P پیوسته روی پودر نمونه (۳) تشکیل شده است. افزایش زمان آبکاری الکترولس از ۵ به ۱۰ دقیقه منجر به ایجاد ترک در پوشش شده است (شکل ۹ ب). دیویس [20] گزارش کرد که پوشش‌های آبکاری الکترولس Ni-P با فسفر متوسط (۷-۹ درصد وزنی) دارای تنش‌های کششی هستند. بنابراین، افزایش زمان آبکاری از ۵ به ۱۰ دقیقه منجر به افزایش ضخامت پوشش و درنتیجه تشدید تنش‌های کششی در پوشش Ni-P می‌گردد. می‌توان نوشت تنش‌های کششی و همچنین جذب هیدروژن دلیل ایجاد ترک در نمونه ۴ هستند. همچنین پودر SiC اولیه به دلیل مورفولوژی نامنظم و گوشه‌دار، دارای لبه‌های تیز و در نتیجه نواحی تمرکز تنش زیادی است. از این نتیجه می‌توان گفت عملیات خشن‌سازی تاثیر چشمگیری بر تشکیل یک لایه پیوسته Ni-P روی ذرات SiC دارد اما افزایش ضخامت منجر به ترک خوردن پوشش می‌گردد. پس انجام عملیات خشن‌سازی ذرات کاربیدی توسط محلول HF/NaF و سپس آبکاری در زمان ۵ دقیقه منجر به تشکیل یک پوشش Ni-P پیوسته می‌گردد.

ضخامت پوشش Ni-P در نمونه (۳) حدود ۱ تا ۳ میکرومتر اندازه‌گیری شد (شکل ۱۰). میزان افزایش وزن هر نمونه پس از پوشش‌دهی محاسبه و در جدول (۳) گزارش شد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه (۱) دارای کمترین افزایش وزن و نمونه (۴) دارای بیشترین افزایش هستند. این داده‌ها با مشاهدات میکروسکوپی مطابقت دارند.



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی پودر: (الف) نمونه ۳ (پودر آبکاری شده به مدت ۵ دقیقه با عملیات خشن‌سازی)، (ب) نمونه ۴ (پودر آبکاری شده به مدت ۱۰ دقیقه با عملیات خشن‌سازی)



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع پولیش شده پودر نمونه ۳ (پودر)

جدول ۳ داده‌های وزن نمونه‌ها (گرم) قبل و بعد از پوشش‌دهی

نمونه	وزن قبل از پوشش-دهی	وزن بعد از پوشش-دهی	افزایش وزن
نمونه ۱	۱۰/۰۰۰۰	۱۰/۹۵۰۰	۰/۹۵۰۰
نمونه ۲	۱۰/۰۰۰۰	۱۱/۱۰۰۰	۱/۱۰۰۰
نمونه ۳	۱۰/۰۰۰۰	۱۲/۵۵۰۰	۲/۵۵۰۰
نمونه ۴	۱۰/۰۰۰۰	۱۳/۷۵۰۰	۳/۷۵۰۰

با توجه به نتایج فوق، از پودر شماره ۳ (شکل ۹-الف و ۱۰) جهت پاشش حرارتی استفاده شد.

شکل (۱۱)، سطح مقطع زیرلایه فولادی را پس از اعمال پودر SiC خالص توسط فرآیند APS نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش SiC روی زیرلایه تشکیل نشده است.



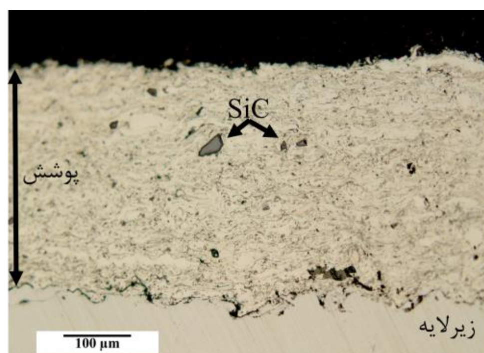
شکل ۱۱ پوشش‌دهی پودر خالص SiC توسط فرآیند APS.

داویا و لی [21] به بررسی ترمودینامیکی تجزیه کاربید سیلیسیم در دماها و فشارهای مختلف پرداختند. دیاگرام فازی SiC نشان می‌دهد که واکنش تجزیه SiC→Si+C در دمای حدود ۲۸۰۰ کلوین تحت فشار محیط اتفاق می‌افتد [21]. در نتیجه استفاده از فرآیند پاشش پلاسمایی با دمای جت ۱۳۰۰۰-۵۰۰۰ کلوین احتمال تجزیه SiC را بیشتر می‌کند. هانل و همکاران [22] یک مدل چهار مرحله‌ای برای تشکیل لایه بین SiC و اکسیژن توصیف کردند. در نتیجه طی اکسیداسیون امکان کربن‌زدایی و تجزیه کامل SiC به فازهای گازی SiO، CO_2 و C وجود دارد [22]. گالبرانسن و همکاران [23] اکسیداسیون SiC در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ کلوین را مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که در دمای ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین SiO_2 (g) گونه گازی غالب است. همچنین در دمای ۱۸۰۰ کلوین SiO (g) گونه گازی غالب است [23]. کانگ و همکاران [24] ذرات SiC با ابعاد کمتر از ۴۵ میکرومتر را در جت پاشش پلاسمای اتمسفری تزریق کردند و سپس از ذرات جمع‌آوری شده پس از پاشش تصویر میکروسکوپی تهیه کردند. حفرات ایجاد شده روی سطح ذرات نشان داد که SiC طی پاشش پلاسمایی دچار تجزیه جزئی می‌گردد.

برای ایجاد قابلیت پوشش‌دهی، پودر SiC با پودر کبالت ترکیب شده و ترکیب SiC(Ni)-Co توسط فرآیند APS اعمال گردید. شکل (۱۲)، تصویر سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co را نشان می‌دهد. اکسید، تخلخل، ذره ذوب نشده و اسپلت (ذرات پهن شده) در ساختار پوشش‌ها مشاهده می‌شوند. این ویژگی‌ها

ماهیت پوشش‌های ایجاد شده توسط فرآیندهای پاشش حرارتی محسوب می‌شوند. برای فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، اتفاقات متوالی طی رسوب یک ذره روی زیرلایه و انجماد آن دنبال می‌شوند. بر اساس اصول پاشش حرارتی، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک مشعل برای خمیری کردن و پرتاب ذرات با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری تزریق‌شده به داخل مشعل، طی گذر از میان آن خمیری شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. ذرات ذوب شده یا گرم شده به سطح زیرلایه، که برای بهبود چسبندگی زبر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، وابسته به دما، سرعت و وضعیت اکسیداسیون طی پاشش با درجه پهن شوندگی مختلفی، با سرعت سرد شدن بسیار زیاد (حدود 10^3 k/s) روی سطح منجمد می‌شوند. نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است. مکانیزم چسبندگی ذرات به زیرلایه و در ادامه مکانیزم هم‌چسبی ذرات به یکدیگر قفل‌شوندگی مکانیکی حین انجماد می‌باشد. در ادامه ذرات ذوب شده یا گرم شده به طور پیوسته روی ذراتی که قبلا منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوششی با مورفولوژی لایه لایه، تشکیل می‌دهند [25,26]. بنابراین، اکسیدهای مشاهده شده در ریزساختار پوشش‌ها ناشی از اکسیداسیون طی پاشش حرارتی هستند. هرگونه عدم هم‌چسبی و ترشوندگی منجر به ایجاد فضاهای خالی (تخلخل) در پوشش‌های پاشش حرارتی می‌گردد. بنابراین، ذرات ذوب نشده می‌توانند منشاء تخلخل باشند. در شکل (۱۲)، نواحی تیره رنگ با شکل نامنظم، همان ذرات SiC روکش شده توسط الکترولس نیکل هستند که به مقدار کمی در پوشش حضور دارند. به نظر می‌رسد بخش زیادی از ذرات SiC که در قسمت داغ جت پلاسما قرار گرفته‌اند، تجزیه شده ولی ذراتی که از نواحی سردتر عبور کرده‌اند، در ساختار پوشش مشارکت دارند.

شکل (۱۳) تصویر SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند HVOF را نشان می‌دهد. در مقایسه با پوشش APS، مقدار بسیار بیشتری ذرات SiC در پوشش مشارکت دارند که دلیل دمای کمتر مشعل HVOF نسبت به جت پلاسما و در نتیجه تجزیه کمتر ذرات SiC است. شکل (۱۳) پایین مربوط به آنالیز تصویر پوشش کامپوزیتی ایجاد شده توسط HVOF است. مقدار حجمی ذرات SiC ۳ ± ۲۰ درصد محاسبه شد. از طرفی ذرات SiC مشاهده شده در ریزساختار دارای ابعادی کمتر از پودر اولیه هستند که به دلیل تجزیه حرارتی سطوح خارجی آن است اما به دلیل سرعت زیاد شعله HVOF بخش هسته مرکزی آن باقی مانده است. روستی و همکاران [10] نیز کاهش ابعاد ذرات الماس روکش شده با نیکل الکترولس را طی پاشش HVAF گزارش کردند.

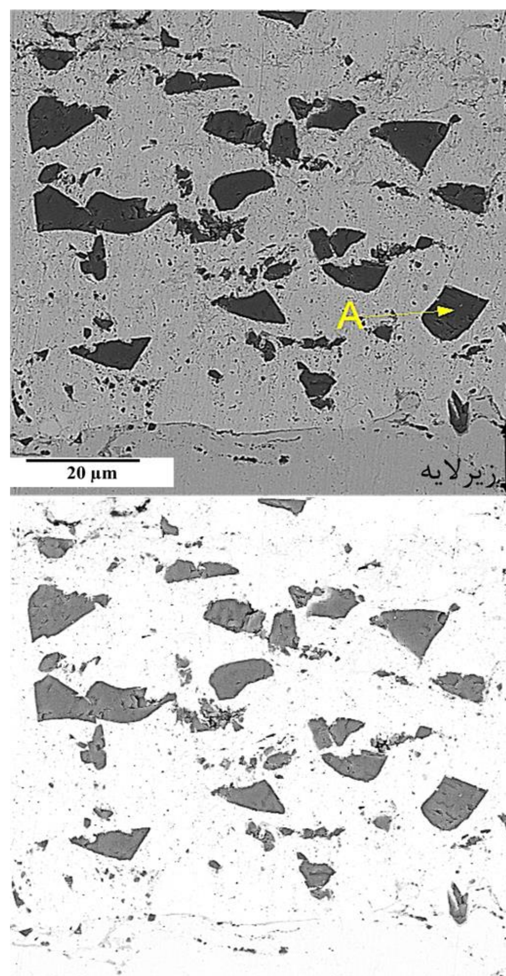


شکل ۱۲ تصویر سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند APS.

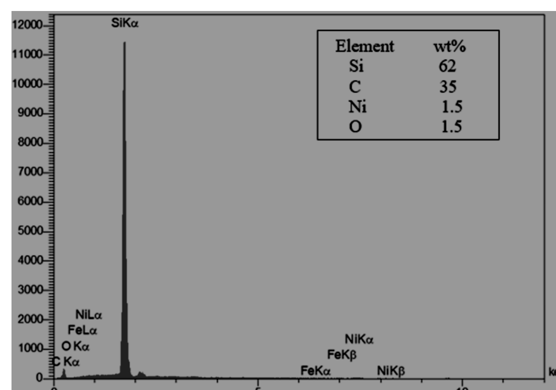
با توجه به اینکه میزان کاربید سیلیسیم در پودر کامپوزیتی اولیه ۳۰ درصد حجمی بود، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حدود ۱۰ درصد آن طی فرآیند HVOF اکسید و یا تجزیه شده است. با این حال کسر حجمی قابل توجهی از ذرات تقویت کننده SiC در پوشش HVOF مشارکت دارند. مطابق با آنالیز EDS در شکل (۱۴)، مقدار Si، C، Ni و O در نقطه نشان داده شده (A) در شکل (۴-۱۳)، به ترتیب ۶۲، ۳۵، ۱/۵ و ۱/۵ درصد وزنی است. حضور اکسیژن، نشان دهنده وقوع اکسیداسیون در ذرات طی پاشش حرارتی است. آنالیز توزیع عناصر Si و Co در شکل (۱۵) اثبات می‌کند که ذرات تیره رنگ در ریزساختار، پودرهای کاربید سیلیسیم هستند.

سختی سطح مقطع پوشش های SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیندهای APS و HVOF به ترتیب ۳۰±۴۶۰ و ۴۰±۵۷۰ اندازه‌گیری شد. سختی پوشش کبالت خالص ایجاد شده توسط فرآیند HVOF نیز ۳۰±۴۸۰ به دست آمد. جهت مقایسه بهتر، نمودار ستونی سختی پوشش‌ها در شکل ۱۶ آورده شده است. سختی بالاتر پوشش HVOF کبالت خالص در مقایسه با پوشش APS ناشی از ریزساختار متراکم‌تر آن است [27]. سختی بالاتر پوشش HVOF کامپوزیتی در مقایسه با پوشش HVOF خالص ناشی از حضور ذرات تقویت کننده SiC است. در نتیجه، محافظت از ذرات SiC و مشارکت آن در پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی، تاثیر چشمگیری در افزایش

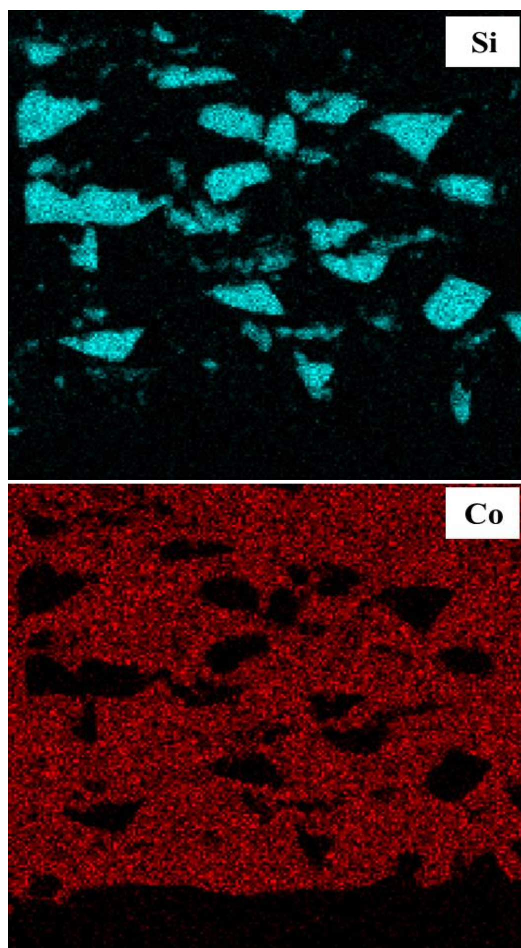
سختی پوشش دارد. برای ارزیابی عملکردی، انجام تست سایش پیشنهاد می‌شود.



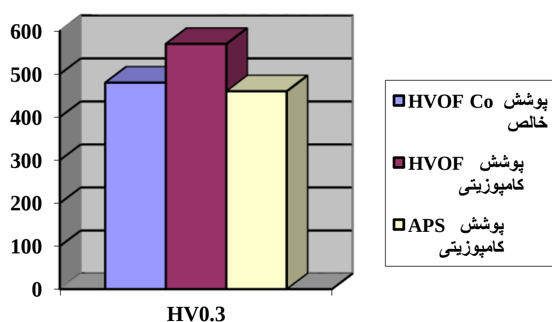
شکل ۱۳ سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط فرآیند HVOF (شکل سمت پایین به آنالیز تصویر جهت تفکیک ذرات کاربید سیلیسیم از زمینه فلزی مربوط است)



شکل ۱۴ آنالیز ترکیب شیمیایی EDS از نقطه A در شکل قبل



شکل ۱۵ آنالیز نقشه توزیع عناصر Si و Co از سطح مقطع پوشش SiC(Ni)-Co



شکل ۱۶ مقایسه ریزسختی پوشش‌های خالص Co و کامپوزیتی -SiC(Ni) Co ایجاد شده توسط فرآیندهای HVOF و APS

نتیجه گیری

۱. خشن‌سازی ذرات SiC اولیه و سپس آبکاری الکترولس آن‌ها در زمان ۵ دقیقه منجر به ایجاد یک پوشش Ni-P پیوسته به ضخامت ۱ تا ۳ میکرومتر گردید.

۲. روکش Ni-P منجر به حفاظت از ذرات SiC طی پاشش HVOF گردید. ذرات SiC در پوشش کامپوزیتی SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط HVOF مشارکت چشمگیری (حدود ۲۰ درصد حجمی) داشتند.

۳. روکش Ni-P قادر به حفاظت از ذرات SiC طی پاشش APS نبود. ذرات SiC در پوشش کامپوزیتی SiC(Ni)-Co ایجاد شده توسط APS مشارکت بسیار کمی داشتند.

۴. سختی پوشش HVOF SiC(Ni)-Co با مشارکت چشمگیر کاربید سیلیسیم منجر به افزایش سختی به میزان ۱۱۰ $HV_{0.3}$ نسبت به پوشش APS SiC(Ni)-Co با مشارکت جزئی کاربید سیلیسیم شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] O. Dervis, "Structural characteristics and wear, oxidation, hot corrosion behaviors of HVOF sprayed Cr_3C_2-NiCr hardmetal coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 457, pp. 129319, (2023).

[2] P. Zamani, R. Ghasemi, S. Torabi, B. Mirjani, M. Memari, M. Alizadeh, H. Khaledi, "Characterization and High-Temperature Fretting Wear Resistance of HVOF-Sprayed Cr_3C_2-NiCr, CoCrWC and CoCrWNiC Hardfacing Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 31, pp. 2157-2171, (2022).

[3] V. Matikainen, G. Bolelli, H. Koivuluoto, P. Sassatelli, "Sliding wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr_3C_2-based coatings," *Wear*, Vol. 388, pp. 57-71, (2017).

[4] E. Jonda, M. Szala, M. Sroka, L. Łatka, M. Walczak, "Investigations of cavitation erosion and wear resistance of cermet coatings manufactured by HVOF spraying," *Applied Surface Science*, Vol. 608, pp. 155071, (2023).

[5] F. Mubarok, N. Espallargas, "Thermally sprayed SiC coatings for offshore wind turbine bearing applications," *Journal of thermal spray technology*, Vol. 22, pp. 1303-1309, (2013).

[6] F. Mubarok, N. Espallargas, "Suspension plasma spraying of sub-micron silicon carbide composite coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, pp. 817-825, (2015).

[7] W. Li, Y. Yang, H. Li, X. Zhang, Y.W. Wang, W. Tian, "TEM characterization and reaction mechanism of composite coating fabricated by plasma spraying Nb–SiC composite powder," *Ceramics International*, Vol. 19, pp. 15055-15064, (2023).

[8] A. Abolkassem, A. Omayma, H. Ayman, "Effect of consolidation techniques on the properties of Al matrix composite reinforced with nano Ni-coated SiC," *Results in Physics*, Vol. 9, pp. 1102-1111, (2018).

[9] A. Elkady, A. Abolkassem, H. Elsayed, "Microwave absorbing efficiency of Al matrix composite reinforced with nano-Ni/SiC particles," *Results in Physics*, Vol. 12, pp. 687-700, (2019).

[10] M. Rossetti, S. Mathiyalagan, S. Björklund, S. Sowers, S. Joshi, "Advanced diamond-reinforced metal matrix composite (DMMC) coatings via HVAF process: Effect of particle size and nozzle characteristics on tribological properties," *Ceramics International*, Vol. 49, pp. 17838-17850, (2023).

[11] W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, (1991).

[12] S.K. Devarakonda, "Preparation and characterization of electroless Ni coated nano alumina powder under different sensitization activation conditions," *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 27, pp. 275-287, (2021).

[13] M.K. Pal, "Investigation of the electroless nickel plated sic particles in SAC305 solder matrix," *Powder*

Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 58, pp. 529-537, (2020).

[14] A. Heidarzadeh, T.M. Reza, "Optimizing the mass gain percentage during Ni electroless deposition on the SiC ceramic particles," *Materials Research Express*, Vol. 5, pp. 096506, (2018).

[15] H.R. Shahverdi, M. Emami, R. Dinani, "Create a nickel-phosphorus coating on the surface of silicon carbide particles by electroless process," *8th Congress and 3rd international Engineering Materials and Metallurgy*, Iran, Nov. 18-19, (2014). (In Persian)

[16] A. Raza, F. Ahmad, T.M. Badri, M.R. Raza, K. Malik, "An Influence of Oxygen Flow Rate and Spray Distance on the Porosity of HVOF Coating and Its Effects on Corrosion—A Review," *Materials*, Vol. 15, pp. 6329, (2022).

[17] M. Oksa, E. Turunen, T. Suhonen, T. Varis, S.P. Hannula, "Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications," *Coatings*, Vol. 1, pp. 17-52, (2011).

[18] P. Zamani, Z. Valefi, "Comparative investigation of microstructure and high-temperature oxidation resistance of high-velocity oxy-fuel sprayed CoNiCrAlY/nano-Al_2O_3 composite coatings using satellited powders," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 18, No. 54, pp. 13-28, (2023).

[19] J. Xu, C. Zhang, G. Sun, J. Xiao, L. Zhang, G. Zhang, "Role of SiC nanoparticles on tribological properties of atmospheric plasma sprayed 5 wt% SiC–Ni60 coatings," *Tribology International*, Vol. 146, pp. 106220, (2020).

[20] J.R. Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, ASM international, (2001).

[21] K. Daviau, L. Kanani, "Decomposition of silicon carbide at high pressures and temperatures," *Physical Review B*, Vol. 96, pp. 174102, (2017).

[22] A. Hähnel, E. Pippel, J. Woltersdorf, "Nanoprocesses of the Formation of Reaction Layers in Si‐ C‐ O Systems. Crystal Research and Technology," *Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, Vol. 35, pp. 663-674, (2000).

[23] E.A. Gulbransen, A.J. Sven, "The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide," *Oxidation of metals*, Vol. 4, pp. 181-201, (1972).

[24] H.K. Kang, B.K., Suk, "Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 428, pp. 336-345, (2006).

[25] S. Chelladurai, S. Jerold, "A review on mechanical properties and wear behavior of aluminum based metal matrix composites," *Materials Today: Proceedings*, Vol. 37, pp. 908-916, (2021).

[26] R.K. Sharma, R.K. Das, S.R. Kumar, "Microstructure, mechanical and tribological properties of high velocity oxy fuel thermal spray coating: A review," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 54, pp. 90-97, (2023).

[27] S.W. Rukhande, W.S. Rathod, D. Bhosale, "High-temperature tribological investigation of APS and HVOF sprayed NiCrBSiFe coatings on SS 316L. Tribology-Materials," *Surfaces & Interfaces*, Vol. 16, pp. 98-109, (2022).